

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-517863

(P2001-517863A)

(43) 公表日 平成13年10月9日 (2001.10.9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 A 4 H 0 0 3
21/00		21/00	
// C 1 1 D 7/26		C 1 1 D 7/26	
7/32		7/32	
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-512694(P2000-512694)
 (86) (22) 出願日 平成10年9月1日 (1998.9.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年3月21日 (2000.3.21)
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 1 8 1 0 9
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 1 5 3 4 5
 (87) 国際公開日 平成11年4月1日 (1999.4.1)
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 9 3 6 , 0 3 5
 (32) 優先日 平成9年9月23日 (1997.9.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 コネティカット州06866
 -5204 ノーウォーク ビー・オー・ボック
 クス5204 メリット7 501
 (72) 発明者 エム リー ラヴ ジュニア
 アメリカ合衆国 アリゾナ州85203 メー
 サ 68 エヌ ホーンストリート 1535
 (72) 発明者 ホンダ ケンジ
 アメリカ合衆国 ロウダアイランド州
 02886 ウォーウィック 11 シーダーボ
 ンドドライブ 38
 (74) 代理人 弁理士 中林 幹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板から残留物を除去する方法

(57) 【要約】

フォトレジストを表面にコーティングした基板を処理する方法であって、(a) フォトレジストをストリッピング、プラズマエッチング残留物クリーニング、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される方法によって前記フォトレジストを前記基板から除去し；(b) 前記基板を、(1) 水；および (2) 実質的にヒドロキシルアミンと、少なくとも1種類のヒドロキシルアンモニウム塩と、少なくとも1種類の水溶性有機酸と、少なくとも1種類のアミノ酸と、これらの組み合わせとからなる群から選択される1種類以上の水溶性腐食インヒビタを含む非腐食性リンス組成物ですぐ諸段階を含んでなる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 残留物を担持する基板から前記残留物を除去する方法であって、前記残留物はフォトリソグレイ残留物、ポストエッチ残留物、リムーバー溶液残留物およびこれらの組み合わせを含み、前記残留物担持基板を、水と、実質的にヒドロキシルアミン、少なくとも1種類のヒドロキシルアンモニウム塩、少なくとも1種類の水溶性有機酸、少なくとも1種類のアミノ酸およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種類の水溶性腐食インヒビタの有効腐食阻止量とを含んでなるリン酸溶液で処理することを含んでなる方法。

【請求項2】 前記水溶性腐食インヒビタがヒドロキシルアミンである請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記水溶性腐食インヒビタが、実質的に硝酸ヒドロキシルアンモニウム(HAN)、硫酸ヒドロキシルアンモニウム(HAS)、燐酸ヒドロキシルアンモニウム、塩化ヒドロキシルアンモニウム、蔞酸ヒドロキシルアンモニウム、クエン酸ヒドロキシルアンモニウム、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるヒドロキシルアンモニウム塩である請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記水溶性腐食インヒビタが少なくとも1種類の水溶性有機酸である請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記水溶性有機酸が蟻酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、イソバレリアン酸、蔞酸、マロン酸、琥珀酸(ブタンジオール酸)、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、1、2、3-ベンゼントリカルボキシル酸、グリコール酸、乳酸(2-ヒドロキシプロピオン酸)、クエン酸、サリチル酸、酒石酸およびグルコン酸からなる群から選択される請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記水溶性有機酸が乳酸、酒石酸、酢酸、グルコン酸およびフタル酸からなる群から選択される請求項4記載の方法。

【請求項7】 前記水溶性腐食インヒビタが少なくとも1種類のアミノ酸である請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記水溶性腐食インヒビタが実質的にトリシン、バシシン、DL-ホモセリン、D-ホモセリン、L-ホモセリン、DL-スレオニン、D-

アロースレオニン、L-アロースレオニン、D-スレオニン、L-スレオニン、DL-3-ヒドロキシノルバリン、DL-メチルチロシン、D-4-ヒドロキシフェニルグリシン、DL-チロシン、D-チロシン、L-チロシン、3-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、3-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、3-(2, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、DL-アルファ-メチルチロシン、L-アルファ-メチルチロシン、(-)-3-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-L-アラニン、DL-スレオ-3-フェニルセリン、DL-スレオ-3, 4-ジヒドロキシフェニルセリンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択されるアミノ酸である請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記アミノ酸が、実質的にトリシン、パイシン、3-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、3-(2, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、およびDL-スレオ-3, 4-ジヒドロキシフェニルセリンからなる群から選択される請求項8記載の方法。

【請求項10】 前記非腐食性リンス組成物が、前記非腐食性リンス組成物の総重量をベースにして約99.99ないし約90重量%の水と、約0.01ないし約10重量%の水溶性腐食インヒビタとを含んでなる請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記非腐食性リンス組成物が、前記非腐食性リンス組成物の総重量をベースにして約99.95ないし約93重量%の水と、約0.05ないし約7重量%の水溶性腐食インヒビタとを含んでなる請求項1記載の方法。

【請求項12】 前記非腐食性リンス組成物が、前記非腐食性リンス組成物の総重量をベースにして約99.9ないし約97重量%の水と、約0.1ないし約3重量%の水溶性腐食インヒビタとを含んでなる請求項1記載の方法。

【請求項13】 パターン-フォトリソ層が表面にコーティングされ、エッチング操作を受けた基板から、パターン-フォトリソ層と、フォトリソ残留物、ポスト-エッチ残留物、リムーバー溶液残留物およびこれらの組み合わせを含む残留物とを除去する方法であって、

- (1) 前記パターン-フォトリソ層を前記基板から除去し；
- (2) 前記基板をリムーバー溶液で処理し；

(3) 前記基板を、水と、実質的にヒドロキシルアミン、少なくとも1種類のヒドロキシルアンモニウム塩、少なくとも1種類の水溶性有機酸、少なくとも1種類のアミノ酸およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種類の水溶性腐食インヒビタの有効腐食阻止量とを含んでなる非腐食性リンス溶液ですぐ諸段階を含んでなる方法。

【請求項14】 前記水溶性腐食インヒビタがヒドロキシルアミンである請求項13記載の方法。

【請求項15】 前記水溶性腐食インヒビタが、実質的に硝酸ヒドロキシルアンモニウム、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、リン酸ヒドロキシルアンモニウム、塩化ヒドロキシルアンモニウム、リン酸ヒドロキシルアンモニウム、クエン酸ヒドロキシルアンモニウム、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるヒドロキシルアンモニウム塩である請求項13記載の方法。

【請求項16】 前記水溶性腐食インヒビタが少なくとも1種類の水溶性有機酸である請求項13記載の方法。

【請求項17】 前記水溶性有機酸が蟻酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、イソバレリアン酸、リン酸、マロン酸、琥珀酸（ブタンジオール酸）、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、1、2、3-ベンゼントリカルボキシル酸、グリコール酸、乳酸（2-ヒドロキシプロピオン酸）、クエン酸、サリチル酸、酒石酸およびグルコン酸からなる群から選択される請求項16記載の方法。

【請求項18】 前記水溶性有機酸が乳酸、酒石酸、酢酸、グルコン酸およびフタル酸からなる群から選択される請求項17記載の方法。

【請求項19】 前記水溶性腐食インヒビタが少なくとも1種類のアミノ酸である請求項13記載の方法。

【請求項20】 前記水溶性腐食インヒビタが、実質的にトリシン、パisin、D-L-ホモセリン、D-ホモセリン、L-ホモセリン、D-L-スレオニン、D-アロースレオニン、L-アロースレオニン、D-スレオニン、L-スレオニン、D-L-3-ヒドロキシノルバリン、D-L-メチルチロシン、D-4-ヒドロキシフェニルグリシン、D-L-チロシン、D-チロシン、L-チロシン、3-

3、4-ジヒドロキシフェニル)－DL-アラニン、3-(3、4-ジヒドロキシフェニル)－L-アラニン、3-(2、4、5-トリヒドロキシフェニル)－DL-アラニン、DL-アルファ-メチルチロシン、L-アルファ-メチルチロシン、(一)－3-(3、4-ジヒドロキシフェニル)－2-メチル-L-アラニン、DL-スレオ-3-フェニルセリン、DL-スレオ-3、4-ジヒドロキシフェニルセリンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択されるアミノ酸である請求項1記載の方法。

【請求項21】 前記アミノ酸が、実質的にトリシン、パisin、3-(3、4-ジヒドロキシフェニル)－DL-アラニン、3-(2、4、5-トリヒドロキシフェニル)－DL-アラニン、およびDL-スレオ-3、4-ジヒドロキシフェニルセリンからなる群から選択される請求項20記載の方法。

【請求項22】 前記非腐食性リンス組成物が、前記非腐食性リンス組成物の総重量をベースにして約99.99ないし約90重量%の水と、約0.01ないし約10重量%の水溶性腐食インヒビタを含む請求項13記載の方法。

【請求項23】 前記非腐食性リンス組成物が、前記非腐食性リンス組成物の総重量をベースにして約99.95ないし約93重量%の水と、約0.05ないし約7重量%の水溶性腐食インヒビタを含む請求項13記載の方法。

【請求項24】 前記非腐食性リンス組成物が、前記非腐食性リンス組成物の総重量をベースにして約99.9ないし約97重量%の水と、約0.1ないし約3重量%の水溶性腐食インヒビタを含む請求項13記載の方法。

【請求項25】 前記除去段階(1)および(2)が各々液体フォトレジストストリッピング段階を含む請求項13記載の方法。

【請求項26】 前記除去段階(1)が酸素ガス・プラズマ灰化操作を含む請求項13記載の方法。

【請求項27】 段階(1)および(2)が同時に行われる請求項13記載の方法。

【請求項28】 段階(2)がポストエッチ クリーニング段階である請求項13記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

本発明は、水と少なくとも1種類の選択した水溶性腐食インヒビタとを含むリンス溶液による基板処理によって前記基板から残留物を除去する方法に関する。より詳細に述べれば、本発明はフォトレジスト層および或種の残留物を半導体基板から除去するための方法であって、前記フォトレジスト層を好ましくはリムーバー溶液で基板から除去し、その後水と少なくとも1種類の選択された水溶性腐食インヒビタを含むリンス溶液で残留物を基板から除去する段階を含んでなる方法に関する。

【0002】

(技術の簡単な説明)

半導体コンポーネントおよび積層回路の製造は一般に写真平板法を用いて行われる。これらの方法は、先ず第一に半導体基板をフォトレジスト（ポジティブまたはネガティブ）でコーティングして基板上にフォトレジスト層を形成し、その後、像があらわれるように露光し、引き続き現像し、パターンフォトレジスト層を基板上に形成する。このパターン層は実際の基質パターン化プロセス、例えばエッチング、ドーピング、金属またはその他の半導体材料またはその他の絶縁材によるコーティング等のためのマスクとして作用する。

【0003】

これらの基板パターン化操作後、パターンフォトレジスト構造または層を基板から除去しなければならない。過去においては、極性有機溶媒とその他の例えばアルカノールアミン等の化合物との混合物を用いてこのフォトレジスト層を基板から剥ぎとった（strip）。これらの溶液は当業者にはフォトレジスト・ストリップ溶液として一般に知られている。これらのストリップ溶液は概ね有効であるが、若干の場合にはストリップ操作後、少量のフォトレジスト残渣およびストリッパー溶液が基板表面に残ることもある。

【0004】

別法として、しかも現在ではより好ましい方法として、酸素ガス・プラズマ灰

化を用いてフォトレジスト層を除去するというものがある。このプラズマ処理はフォトレジスト層を燃焼させるが、少量のフォトレジスト残留物、ポストエッチ残留物およびクリーナー溶液が場合によっては基板表面に残ることがある。

【0005】

パターンフォトレジスト層のその他の除去法は、液体またはガスジェット流でこすり取るか、液体窒素、アルゴンまたは超臨界液による超低温処理、またはフォトレジスト層の頂部に付着した接着剤塗布紙と共に上記層を剥ぎ取る等の機械的手段もある。

【0006】

液体フォトレジストストリッパ溶液または酸素ガス・プラズマ灰化段階を用いてパターンフォトレジスト層を除去する際にはその後の液体リンス操作を行うのが普通である。一般にこのリンス処理は第一に基板を有機溶媒（例：最も一般的にはイソプロピルアルコール）ですすぎ、その後脱イオン水で第二のリンス操作を行う。イソプロピルアルコールの他にも、これに代わる有機溶媒リンス溶液の特殊な教示が米国特許第4,786,578号（ネイシウス）（トリエタノールアミンのような有機塩基を非イオン性界面活性剤と組み合わせる）；第4,824,762号（コバヤシ）（ジプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなエーテル化合物および任意にモノエタノールアミンのようなアミン化合物）；および第5,174,816号（アオヤマ）（水酸化第四アンモニウム水溶液と糖または糖アルコールとの水溶液）に記載されている。しかしこのような有機溶媒含有リンス類の使用は必ずしも望ましくない。なぜならばそれらはフォトレジスト除去操作を複雑にし、追加的溶媒廃棄物を生成するからである。

【0007】

液体ストリップ操作または酸素ガス・プラズマ灰化操作などによって生ずるフォトレジスト残留物に加えて、写真平板法と組み合わせて用いられるプラズマエッチング操作中にその他の残留物が生成する。例えば、米国特許第5,174,816号（アオヤマ）に説明されるように、塩化アルミニウム等の金属ハリドがポストエッチ残留物として形成されることがある。このような金属ハリド類

は水と接触すると基板の腐食をおこすことがある。

【0008】

さらに、パイアコンタクト、金属パターン、およびパシベーションオープニング (passivation opening) のための非等方性プラズマエッチング プロセス中に、ポストエッチ (post-etch) 残留物が生成することがある。これは当業者に、側壁重合残留物として知られている。フォトレジスト層の酸素プラズマ灰化後は、これらの側壁重合残留物は、金属酸化物になる。これらの残留物の不完全な除去はパターンの画定および／またはパイアホール (via holes) の完全充填を妨害する。

【0009】

これらのポストエッチ残留物、特に金属酸化物タイプの残留物を除去するための“クリーナー溶液”と呼ばれる新しい種類の製品が開発された。これらのクリーナーは概して、1種類以上の腐食インヒビタを含むアミンまたはアンモニウム塩の水溶液と説明される。米国特許第5,612,304号(ホンダ)を参照されたい。さらに、テトラメチル水酸化アンモニウム (TMAH) を含むもの等のアルカリ性水性現像液はアルミニウムを攻撃することは公知である。そのため酸化アルミニウム型残留物はTMAHでエッチングして除去することができる。しかしその他のタイプのポストエッチ残留物、例えば AlF_3 のような金属フッ化物は金属層の腐食を起こさずにTMAHで除去することは容易でない。TMAHはポリシリコン プラズマエッチング プロセスからの残留物にも効果が無い。

【0010】

金属酸化物タイプの側壁残渣は(1)フッ化水素酸とエチレングリコールエーテルと水との混合物、または(2)硝酸、酢酸およびフッ化水素酸の混合物でも除去できる。しかしこれらの溶液では、重要な金属および酸化物層への過度の攻撃を防ぐためには注意深いプロセスコントロールが必要である。或るデバイス構造においては、これらの溶液は、非選択的攻撃メカニズムをもつため有用ではない。またウェイ(Wai M. Lee)は、1993年5月16-21日、ハワイ州ホノルル市における Interconnects, Contact Metallization and Multilevel Metal

lization Symposium (183回、春、電気化学会ミーティング)において、ヒドロキシルアミン含有アミン/水ベースのストリッパー組成物が或る種の側壁残留物を除去し得ることを発表した。

【0011】

しかし液体ストリッパー溶液か新しい液体クリーナー溶液のどちらか(または両方)の後、または乾燥酸素ガス・プラズマ灰化後に使用でき、水と上記タイプの残留物との反応によって生じる腐食を防止または阻止し、しかも特別の廃棄処理を必要とする有機溶媒を含まない、より良いリンス溶液の必要性がまだ存在する。本発明はその必要性を解決すると考えられる。

【0012】

(発明の概要)

よって本発明の一実施態様は、残留物を担持する基板からこれらの残留物を除去する方法において、前記残留物はフォトレジスト残留物、ポストエッチ残留物、リムーバー溶液残留物およびこれらの組み合わせを含んでなり、前記方法は残留物担持基板を水と、実質的にヒドロキシルアミン、少なくとも1種類のヒドロキシアモニウム塩、少なくとも1種類の水溶性有機酸、少なくとも1種類のアミノ酸またはこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種類の水溶性腐食インヒビタの有効腐食阻止量を含んでなるリンス溶液で処理することを含む前記方法である。

【0013】

本発明のもう一つの実施態様は、パターンフォトレジスト層および、フォトレジスト残留物、ポストエッチ残留物、リムーバー溶液残留物、およびこれらの組み合わせを含む残留物を、パターンフォトレジスト層が適用され、エッチング操作にかけられた基板から除去する方法であって、

- (1) パターンフォトレジスト層を基板から除去し;
- (2) 上記基板をリムーバー溶液で処理し;
- (3) 上記基板を、水と、実質的にヒドロキシルアミン、ヒドロキシアモニウム塩、少なくとも1種類の水溶性有機酸、少なくとも1種類のアミノ酸またはこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種類の水溶性腐食インヒビ

タの有効腐食阻止量を含んでなる非腐食性リンス溶液ですすぐ諸段階からなる方法である。

【0014】

(好ましい実施態様の説明)

ここに用いられる用語“フォトレジスト残留物”は、フォトレジスト層（パターン化されていてもいなくても、ポジティブでもネガティブでもよい）のいかなる量でも、並びに基板に残っているフォトレジスト層の分解産物のいかなる量でも指す。ここに用いられる用語“ポストエッチ残留物”はプラズマエッチング操作後に基板に残っている残留物のいかなる量も指す。このような残留物は、金属酸化物残留物、金属ハライド残留物、フッ素化炭化水素ポリマー類等、側壁ポリマー残留物を含む。ここに用いられる用語“リムーバー溶液残留物”は、リムーバー溶液を基板に適用した後、その基板の表面に残っているリムーバー溶液のいかなる量をも指す。ここで用いられる用語“リムーバー溶液”には、基板からポストエッチ残留物（例えば側壁ポリマー残留物等）を除去するためのフォトレジストストリップ溶液およびクリーナー溶液両方がある。用語“基板”は、フォトレジスト層およびリムーバー溶液を適用したあらゆる基板、好ましくは半導体基板を意味する。

【0015】

ここに定義した用語“フォトレジストストリップング”は、フォトレジストまたはその他の同様な有機重合材料を半導体基板から除去する化学的段階またはプロセスを指す。用語“プラズマエッチング残留物クリーニング”は、プラズマエッチングにかけられた半導体基板から残留物質（側壁ポリマーと言うこともある）を除去する化学的段階またはプロセスを指す。概して、フォトレジストストリップングもプラズマエッチング残留物クリーニングも両方とも、残留溶媒を上記半導体基板表面上に残すことがある。それは、その後のリンス段階によって水が完全に除去されなかった場合、その水と接触している半導体基板の金属層の腐食をおこす。本明細書において定義した用語“非腐食性”とは基質を徐々に摩耗する化学作用が抑制されることを意味する。ここに使用する用語“水溶性有機酸”とは、実質的に水に溶解する有機酸を指す。

【0016】

ここに用いられる用語“有効腐食阻止量”は基板の腐食の発生を減らすかまたは防止する請求項1に記載の水溶性腐食インヒビタのいかなる量をも指す。この量はプロセスのパラメータの起こり得る変動によって変化してもよい。これらのパラメータの幾つかは、基板の種類、使用する特殊の腐食インヒビタ、存在する特殊の腐食性残留物、腐食から防御すべき基板の幾何学的構造およびサイズ、残留物の流速、温度、圧力等である。“水溶性腐食インヒビタ”というフレーズは、周囲温度で“有効腐食阻止量”濃度で実質的に水に溶解する腐食インヒビタを指す。

【0017】

上記のように、本発明の方法は、残留物担持基板を、水および少なくとも1種類の水溶性腐食インヒビタの有効腐食阻止量を含むリンス溶液で処理することを含む。この処理は、パターンーフォトレジスト層を基板から除去する除去段階後に行われるのが好ましい。この除去段階は、いかなる適切な液体フォトレジストーストリップ段階でも、酸素ガス・プラズマ灰化操作、またはその他の、当業者には公知のパターンーフォトレジスト層を除去する一般的段階でもよい。また、予備的除去段階がプラズマエッチング残留物クリーニング段階、またはフォトレジストーストリップ段階と、プラズマエッチング残留物クリーニング段階との組み合わせでもよい。

【0018】

このような除去段階は半導体製造分野で公知のいかなる方法によっても行うことができる。フォトレジストーストリッピングは上に述べたように、一般には化学的ストリッピング剤によるフォトレジストの除去を含む。他方、プラズマエッチング残留物クリーニングは、適用したフォトレジストを高エネルギープラズマで灰化して、プラズマエッチング副産物、例えばアルミニウム、チタン、銅または関連金属の酸化物またはハロゲン化物(例： $AlCl_3$ 、 AlF_3 、 Al_2O_3 、 SiF_4 、 SiO_2 等)を形成し、生じた残留物を上記のようにクリーニング組成物で洗浄するというやり方で行われる。或るいは、フォトレジストーストリッピングとプラズマエッチング残留物クリーニングを組み合わせを利用してフォトレ

ジストを除去してもよい。

【0019】

本発明の方法のリンス段階を用いて、基板表面に残っているフォトレジストーストリッパーまたはプラズマエッチング残留物クリーナーを基板からすすぎ、基板の腐食を最小にする。本発明の方法に用いるリンス組成物は(1)水、および(2)1種類以上の水溶性腐食インヒビタを含む非腐食性リンス組成物である。

【0020】

本発明の方法に有用な水溶性腐食インヒビタは下記のうち1つ以上を含む：

(a) ヒドロキシルアミン

(b) 少なくとも1種類のヒドロキシルアンモニウム塩、例えば硫酸ヒドロキシルアンモニウム(HASとも呼ばれる)、硝酸ヒドロキシルアンモニウム(HANとも呼ばれる)、燐酸ヒドロキシルアンモニウム、塩化ヒドロキシルアンモニウム、蔞酸ヒドロキシルアンモニウム、クエン酸ヒドロキシルアンモニウム、等。ヒドロキシルアンモニウム塩のアルキル置換誘導体類も有用であり、例えばジエチルヒドロキシルアミン等がある。HASおよびHANは最も好ましいヒドロキシルアンモニウム塩である。

(c) 少なくとも1種類の水溶性有機酸、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、イソバレリアン酸、蔞酸、マロン酸、琥珀酸(ブタンジオール酸)、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、1、2、3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸(2-ヒドロキシプロピオン酸)、クエン酸、サリチル酸、酒石酸、グルコン酸等。乳酸、酒石酸、酢酸、グルコン酸およびフタル酸が特に好ましい。

(d) 少なくとも1種類のアミノ酸、例えばトリシン、バイン、DL-ホモセリン、D-ホモセリン、L-ホモセリン、DL-スレオニン、D-アロースレオニン、L-アロースレオニン、D-スレオニン、L-スレオニン、DL-3-ヒドロキシノルバリン、DL-メチルチロシン、D-4-ヒドロキシフェニルグリシン、DL-チロシン、D-チロシン、L-チロシン、3-(3、4-ジヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、3-(3、4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、3-(2、4、5-トリヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、D

L-アルファ-メチルチロシン、L-アルファ-メチルチロシン、(-)-3-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-L-アラニン、DL-スレオ-3-フェニルセリン、DL-スレオ-3, 4-ジヒドロキシフェニルセリン、DL-4-アミノ-3-ヒドロキシ酪酸、(3' s, 4' s)-(-)-スタチン、(+)-ムラミン酸、5-ヒドロキシ-DL-リジン、cis-4-ヒドロキシ-D-プロリン、cis-4-ヒドロキシ-L-プロリン、trans-4-ヒドロキシ-L-プロリン、ミモシン、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、3, 3', 5-トリヨード-L-チロニン、D-チロキシン、L-チロキシン、D-4-ヒドロキシフェニルグリシン、3-ニトロ-L-チロシン、3-アミノ-L-チロシン、3, 5-ジニトロ-L-チロシン、クロロアセチル-L-チロシン、N-アセチル-L-チロシナミン等。費用/性能バランスの点からより好適なアミノ酸候補は、トリシン、バイン、3-(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、3-(2, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)-DL-アラニン、およびDL-スレオ-3, 4-ジヒドロキシフェニルセリン等である。トリシンおよびバインが最も好ましいアミノ酸である。

【0021】

これらの特別な水溶性腐食インヒビタ化合物は基板に損傷を与えることなく腐食を効果的に阻止し得る。例えば、ヒドロキシル基を有する腐食インヒビタはヒドロキシ基と金属元素との間の配位結合によって基板に結合することができる。これは基板を腐食から守る。

【0022】

リンス組成物中の諸成分の好適量は、リンス組成物の総重量をベースとして、約99.99-90%の水および約0.01-10%の腐食インヒビタである。リンス組成物中の諸成分のより好適な量は、リンス組成物の総重量をベースにして、約99.95-93%の水および約0.05-7%の腐食インヒビタである。リンス組成物中の諸成分の最も好適な量は、約99.9-97%の水と約0.1-3%の腐食インヒビタである。全てのパーセントはリンス組成物の総重量をベースにしたものである。

【0023】

熟練せる当業者に公知の種々のその他の成分が任意に上記リンス組成物に含まれる。例えば色素または着色剤、湿潤剤、界面活性剤、消泡剤等である。

“SURFYNOL” 400シリーズ界面活性剤と呼ばれる一つの有用な界面活性剤群（例えばSURFYNOL 420（エトキシ化テトラメチルデシジオール類））がエアプロダクツ社（Air Products Inc.）から市販されている。リンス溶液に水溶性有機酸と水溶性界面活性剤とを使用することは、この米国特許出願と同じ日に提出された、譲渡人同時係属米国特許出願整理番号第101726-100号に開示されている。一般に、これら任意の各成分の量は、リンス組成物の総重量をベースにして約0.0001-0.1重量%である。

【0024】

上記リンス組成物の調製は、選択した腐食インヒビタコンポーネント（1種類以上）を脱イオン（DI）水と共に、任意に軽度に加熱しながら溶解または混合することによって行われる。生成した溶液を任意に濾過して基板に害となり得る未溶解粒子を除去することができる。

【0025】

前述の非腐食性リンス組成物を、フォトレジストーストリッピングまたはプラズマエッチング残留物クリーニング後のリンス段階に用いられるイソプロピルアルコール等の従来の有機溶媒の代わりに用いる。発明の方法による半導体基板の一般的製法は次の通りである：

【0026】

酸化物の薄いフィルムを表面にコーティングしたシリコンウエファー等の基板に、溶液の形のフォトレジスト組成物を均質に塗布し、その後乾燥してフォトレジスト層を形成する。それをパターンがあらわされるように露光し、現像処理し、露光後の焼き付けを行ってパターン化すると、パターンのあるフォトレジスト層が得られる。基板表面の酸化物フィルムをマスクとしてのパターン-フォトレジスト層で選択的にエッチングする。それから上記パターン-フォトレジスト層を化学的ストリッピングまたはプラズマエッチングによって基板表面から完全に溶解し去る。残った化学的ストリッパーまたはプラズマエッチング残留物は全て、本発明の組成物を用いたリンス段階によって除去される。

【0027】

実際のリンス条件（すなわち温度、時間等）は広範囲に変えることができ、一般にはフォトレジストストリッパーまたはプラズマエッチング残留物クリーナーの性質および量、並びに熟練せる当業者に公知のその他の要因に依存する。しかし一般には温度約5℃ないし約40℃の範囲、時間約5秒ないし約15分が典型的である。

【0028】

本発明の方法の実施において、ストリップされ、またはクリーニングした基板を上記リンス組成物と接触させるには種々の手段がある。例えば、ストリップされまたはクリーニングされた基板をリンス浴に浸漬するか、またはストリップされた、またはクリーニングした基板表面にリンス組成物を噴霧することができる。これらは熟練せる当業者には明らかである。特定の理論によって束縛されるものではないが、本発明の組成物は、ストリッパーに合理的に加えることができる濃度より高濃度の腐食インヒビタ濃度をもちとえられる。リンス組成物の腐食インヒビタのこの濃度は、脱イオン水ですすぎ前の、残留フォトレジストストリッパーまたはプラズマエッチング残留物クリーナーによるあらゆる基板の腐食を減らす。

【0029】

本発明のリンス組成物は種々様々のストリップまたはクリーニング溶液を基板から効果的に除去する。代表的ストリッピングまたはクリーニング組成物には、オリン・コーポレーション (Olin Corporation) のオリン・マイクロエレクトリック・マテリアル支社から入手できるMICROSTRIP2001、EKCテクノロジー社から入手できるEKC265、EKC270、EKC311、EKC830；アシュランド・ケミカル (Ashland Chemical) から入手できるACT935；およびペイカー・ケミカルから入手できるPR-2000がある。これらの材料は全て、ポジティブおよびネガティブに働くg/iラインおよびディープUVレジスト (deep UV resists)、電子ビームレジスト、X線レジスト、イオンビームレジスト等の有機重合材料、並びにポリイミド樹脂等の有機誘電材料、等々のための効果的ストリッパーまたはプラズマエッチング残留物クリー

ナーである。

【0030】

非腐食性リンス組成物を用いて、シリコン、二酸化珪素、窒化珪素、ポリシリコン、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、ポリイミド類等、熟練せる当業者に公知のいかなる従来の基板に適用されたストリップ組成物を除去することができる。

【0031】

下記の実施例および比較は本発明をより良く説明するためのものである。特に明示されない限り、全ての部分およびパーセントは重量であらわれ、全ての温度は℃である。

【0032】

(実施例1)

$Al-Si-Cu/SiO_2/Si$ の多層を有するシリコンウエファアをプラズマ蒸着法で作リ、オリン・マイクロエレクトリック・マテリアル（イーストロヴィデンス、RI）から入手できるOIR-32ポジティブフォトレジスト（PR）（これはノボラック（novolak）およびナフトキノンジアチド感光剤を含む）でトップコーティングした。上記フォトレジストはスピンコーティング法によって約1.0ミクロンのフィルム厚さに塗布された。写真平板法によりPR層にマイクロパターンニングを施し、その後、パターン化前PRマスクおよび CHF_3 ガスでプラズマエッチングを行うことによって金属層にパターンを移した。上記ウエファアをその後酸素灰化にかけてフォトレジストの頂部層を除去した。スルーホール内に残ったプラズマエッチング残留物を電子スペクトロスコピーによって特徴づけ、主成分として Al_2O_3 を含むことが判明した。

【0033】

こうして得られたウエファアを、市販されているEK C 265（EK C社）のストリッパ溶液にしばらく攪拌しながら65℃で30分間浸漬した。ウエファアをストリッパ溶液浴から取り出し、硝酸ヒドロキシルアンモニウム溶液（HAN、0.1重量%）にしばらく攪拌しながら室温で60秒間浸漬した。ウエファアをHAN浴から取り出し、脱イオン（DI）水で5分間すすぎ、ゆるやかな

窒素ガス流で乾燥した。

【0034】

ウエファー表面を走査電子顕微鏡（SEM）で検査し、基板の残留物クリーニングおよび金属腐食を観察した。SEMの結果は、残留物が完全に除去され、金属層は腐食を受けていないことを示した。

【0035】

（実施例2）

乳酸0.1グラムを水99.9グラムに溶解することによって調製したポストストリップ リンス溶液を用いること以外は、実施例1に概略記した方法を繰り返した。この溶液は25℃でpH2.9であった。

【0036】

ウエファー表面を走査電子顕微鏡（SEM）で検査し、基板の残留物クリーニングおよび金属腐食を観察した。SEMの結果は、残留物が完全に除去され、金属層は腐食されていないことを示した。

【0037】

（実施例3）

水99.94グラムおよび酢酸0.06グラムから調製したポストストリップ リンス溶液を用いること以外は実施例1に概略記した方法を繰り返した。この溶液は25℃でpH3.4であった。

【0038】

このウエファー表面を走査電子顕微鏡（SEM）で検査し、基板の残留物クリーニングおよび金属腐食を観察した。SEMの結果は残留物が完全に除去され、金属層は腐食されていないことを示した。

【0039】

（比較実施例）

上の実施例で作製された同じウエファーを同様に処理した；但しポストストリップ リンスをしてその後にはDI水リンスを行う代わりに、フォトレジストストリップ段階後に2回の脱イオン水リンスを行った。

【0040】

SEMの結果は、残留物が完全に除去されたことを示した。しかし、基板層、特にTiN層はひどい腐食を受けた。

【0041】

本発明を上記のようにその特殊の実施態様を参照して説明したが、ここに開示される発明の概念から逸脱することなく多くの変更、修正、および変形が可能であることは明らかである。よって、添付の請求の精神および広い範囲に入るあらゆるこのような変更、修正、および変形を包含するものとする。全ての特許出願、特許、およびその他のここに記載の特許公報はそのまま参考として組み込まれる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP98/18109
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : B44C 1/22; H01L 21/00 US CL. : 134/26; 216/58; 438/743 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 134/2.3, 26, 28; 216/58; 67, 83; 438/710, 725, 745, 906 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are indicated in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,834,912 A (HODGENS ET AL) 30 May 1989 (30-05-89), see entire document.	1-28
A	US 5,336,371 A (CHUNG ET AL) 09 August (09-08-94), see entire document.	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 NOVEMBER 1998		Date of mailing of the international search report 29 DEC 1998
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Postoffice No. (703) 305-3230		Authorized officer WILLIAM A. POWELL Telephone No. (703) 305-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

Fターム(参考) 4H003 DA15 DB01 EA08 EA12 EA19

EB07 EB08 EB13 ED02 FA15

<u>EP 1661731 A2</u>	06075069 A	1998.09.01	2006.05.31	BE, DE, FR, GB, IE, IT, NL	図書 +リ ニ ミ リ ニ ニ	各種表示
<u>EP 1024965 B1</u>	98944639 A	1998.09.01	2006.06.14	BE, DE, FR, GB, IE, IT, NL	図書 +リ ニ ミ リ ニ ニ	各種表示
<u>EP 1024965 B9</u>	98944639 A	1998.09.01	2006.11.02	BE, DE, FR, GB, IE, IT, NL	図書 +リ ニ ミ リ ニ ニ	各種表示
<u>EP 1661731 A3</u>	06075069 A	1998.09.01	2009.08.19	BE, DE, FR, GB, IE, IT, NL, AL, LT, LV, MK, RO, SI	図書 +リ ニ ミ リ ニ ニ	各種表示
<u>JP 2001517863 T</u>	2000512694 T	1998.09.01	2001.10.09		図書 +リ ニ ミ リ ニ ニ	経過 情報 詳細 各種表示
<u>JP 3513491 B2</u>	2000512694 T	1998.09.01	2004.03.31		図書 +リ ニ ミ リ ニ ニ	経過 情報 詳細 各種表示
<u>WO 9915345 A1</u>	98US18109 W	1998.09.01	1999.04.01	AP[GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW], EA [AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM], EP [AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE], OA[BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG], AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX,	図書 (要 約あ り)+ リ ニ ミ リ ニ ニ	表示 画面

NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, UA, UG,
UZ, VN, YU, ZW

TW 569082 B 87115651 A 1998.09.19 2004.01.01

書誌
(要
フ 約あ
ア リ)+
ミ リー
リ ガル
ニ ステ
ータ
ス

[↑ ページの先頭へ](#)

(c) NRI Cyber Patent, Ltd. All rights reserved.

☐ 閉じる